

**PRODUCTION OF 3,3,3-TRIFLUORO-2-HYDROXY-2-TRIFLUOROMETHYLPROPIONIC ACID ESTER**

**Patent number:** JP61286348  
**Publication date:** 1986-12-16  
**Inventor:** YOKOI KAZUMA; IIDA TAKAO  
**Applicant:** NIPPON MEKTRON KK  
**Classification:**  
- international: **B01J23/02; C07C67/39; C07C69/675; B01J27/232; B01J23/02; C07C67/00; C07C69/00; B01J27/20; (IPC1-7): B01J23/02; B01J27/232; C07C67/39; C07C69/675**  
- european:  
**Application number:** JP19850125242 19850611  
**Priority number(s):** JP19850125242 19850611

**Report a data error here**

**Abstract of JP61286348**

**PURPOSE:** To obtain the titled compound useful as a raw material and intermediate for pharmaceuticals, agricultural chemicals and organic syntheses, under mild reaction condition, by reacting heptafluoroisobutenyl ether with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the presence of a specific catalyst.  
**CONSTITUTION:** The objective compound of formula II can be produced by adding 1-20mol of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as an aqueous solution having a concentration of 30-50wt% to 1mol of heptafluoroisobutenyl ether of formula I (R is alkyl or aryl), adding 0.1-5pts vol. of a solvent (e.g. acetone, methanol, dioxane, etc.) based on 1pt.vol. of the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution, and reacting the components in the presence of a catalyst consisting of the carbonate or hydroxide of alkali metal or alkaline earth metal at 0-60 deg.C, preferably 10-30 deg.C, thereby proceeding the dehydrofluorination reaction and oxidization reaction simultaneously. The catalyst is e.g. KOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH, CaCO<sub>3</sub>, etc. **EFFECT:** There is no by-production of hardly disposable industrial waste such as MnO<sub>2</sub>.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-286348

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)12月16日

C 07 C 69/675

B 01 J 23/02

27/232

C 07 C 67/39

6670-4H

7059-4G

7059-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 3, 3, 3-トリフルオロ-2-ヒドロキシ-2-トリフルオロメ  
チルプロピオン酸エステルの製造法

⑯ 特 願 昭60-125242

⑰ 出 願 昭60(1985)6月11日

⑱ 発 明 者 横 井 一 真 北茨城市磯原町豊田30

⑲ 発 明 者 飯 田 隆 夫 北茨城市磯原町豊田188-3

⑳ 出 願 人 日本メクトロン株式会 東京都港区芝大門1丁目12番15号  
社

㉑ 代 理 人 弁理士 吉田 俊夫

明 細 書

1 発明の名称

3,3,3-トリフルオロ-2-ヒドロキシ-2-トリフル  
オロメチルプロピオン酸エステルの製造法

2 特許請求の範囲

1. 一般式  $(CF_3)_3C=CFOR$  [ここで、Rは炭化  
水素基である] で表わされるヘプタフルオロイソ  
ブテニルエーテルを、アルカリ金属またはアルカ  
リ土類金属の炭酸塩または水酸化物の存在下に、  
過酸化水素と反応させることを特徴とする一般式  
 $(CF_3)_3C(OH)COOR$  [ここで、Rは炭化水素基である]  
で表わされる3,3,3-トリフルオロ-2-ヒドロキシ-  
2-トリフルオロメチルプロピオン酸エステルの製  
造法。

2. 濃度約30~50重量%の過酸化水素水に対し、  
約0.1~5の容量比で用いられる有機溶媒の存在  
下で反応が行われる特許請求の範囲第1項記載の  
3,3,3-トリフルオロ-2-ヒドロキシ-2-トリフルオ  
ロメチルプロピオン酸エステルの製造法。

3. オクタフルオロイソブチルエーテルの脱フッ

化水素化反応と同時に酸化反応が行われる特許請  
求の範囲第1項記載の3,3,3-トリフルオロ-2-ヒ  
ドロキシ-2-トリフルオロメチルプロピオン酸エ  
ステルの製造法。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、3,3,3-トリフルオロ-2-ヒドロキシ-  
2-トリフルオロメチルプロピオン酸エステルの製  
造法に関する。更に詳しくは、ヘプタフルオロイ  
ソブテニルエーテルを酸化して3,3,3-トリフルオ  
ロ-2-ヒドロキシ-2-トリフルオロメチルプロピ  
オン酸エステルを製造する方法に関する。

(従来の技術)

オクタフルオロイソブテンは、含フッ素共重合  
体の重要な原料の一種であるヘキサフルオロプロ  
ペン製造時の副生成物であり、この毒性の強いオ  
クタフルオロイソブテンは、一般に低級アルコー  
ル、例えばメタノール、エタノール、n-プロパ  
ノール、イソプロパノール、n-ブタノールなど  
とのアルコール付加物を容易に形成する性質を有

している。

このアルコール付加物たるオクタフルオロイソブチルアルキルエーテルは、第4級アンモニウム塩などの相関移動触媒の存在下に、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の炭酸塩または水酸化物あるいはトリアルキルアミンなどの塩基と共に攪拌することにより脱フッ化水素化反応され、ヘプタフルオロイソブチルアルキルエーテルを与える。

このようにして得られるヘプタフルオロイソブチルアルキルエーテルを過マンガン酸カリウム水溶液と反応させると、3,3,3-トリフルオロ-2-ヒドロキシ-2-トリフルオロメチルプロピオン酸エステルが得られることが従来から知られている(Izv. Akad. Nauk, SSSR, Ser. Khim. 第2巻第387~392頁, 1974)。しかしながら、この反応では、副生する二酸化マンガンを容易には処理できない産業廃棄物となるなどの問題点がある。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明者らは、かかるヘプタフルオロイソブテ

ニルアルキルエーテルの酸化反応において、処理に困るような産業廃棄物を生ずることのないような酸化剤を求めて検討した結果、特定の触媒の存在下において過酸化水素を用いることが有効な解決法であることを見出した。また、この酸化反応は、アルキルエーテルばかりではなく、アリールエーテルなどにも等しく適用される。

〔問題点を解決するための手段〕および〔作用〕

従って、本発明は3,3,3-トリフルオロ-2-ヒドロキシ-2-トリフルオロメチルプロピオン酸エステルの製造法に係り、一般式  $(CF_3)_2C(OH)COOR$  (ここで、Rは炭化水素基である) で表わされる3,3,3-トリフルオロ-2-ヒドロキシ-2-トリフルオロメチルプロピオン酸エステルの製造は、一般式  $(CF_3)_2C=CFOR$  (ここで、Rは炭化水素基である) で表わされるヘプタフルオロイソブチルエーテルを、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の炭酸塩または水酸化物の存在下に、過酸化水素と反応させることにより行われる。

原料物質たるヘプタフルオロイソブチルエー

- 3 -

テルとしては、前述の如くメチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、イソブチルなどのアルキルエーテル以外に、フェニルなどのアリールエーテル、ベンジルなどのアラルキルエーテルなども用いられる。

酸化反応は、これらのヘプタフルオロイソブチルエーテルに、これに対してモル比で約1~20となる量の過酸化水素を濃度約30~50重量%の水溶液の形で加え、好ましくはこの過酸化水素水1容量に対し約0.1~5容量の溶媒を加え、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の炭酸塩または水酸化物の存在下に、一般に約0~60℃、好ましくは約10~30℃の温度で反応を行わせる。

溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、アセトン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、アセトニトリルなどが用いられる。反応は、溶媒を用いなくともあるいは上記容量比以下でも進行するものの、その場合には収率の低下を避けることができない。

また、前述した如く、ヘプタフルオロイソブテ

- 4 -

ニルエーテルは、オクタフルオロイソブチルエーテルとアルカリ金属またはアルカリ土類金属の炭酸塩または水酸化物との間の脱フッ化水素化反応により製造されるため、この脱フッ化水素化反応と本発明の酸化反応とを同時に行なうことも可能である。

反応触媒としてのアルカリ金属またはアルカリ土類金属の炭酸塩または水酸化物としては、例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどが、ヘプタフルオロイソブチルエーテルに対し、一般にモル比で約0.6~5の割合で用いられる。オクタフルオロイソブチルエーテルを出発原料とする反応の場合にも、これらの触媒が同様に用いられ、触媒の添加は一度にあるいは分割して行われる。

〔発明の効果〕

本発明方法によれば、医薬、農薬および有機合成の原料および中間体などとして利用される

3,3,3-トリフルオロ-2-ヒドロキシ-2-トリフルオ

- 5 -

- 332 -

- 6 -

ロメチルプロピオン酸エステルの製造が、ヘプタフルオロイソブチルエーテルから温和な反応条件下で得られ、しかも二酸化マンガンのような容易には処理できない産業廃棄物を副生させない。

〔実施例〕

次に、実施例について本発明を説明する。

実施例 1～4

ジムロート冷却管、温度計、滴下ロートおよび攪拌装置を備えた容量100mlのフラスコに、30%過酸化水素水20mlおよび各種溶媒40mlを仕込み、室温下にヘプタフルオロイソブチルメチルエーテル20.0gを加え、各種アルカリ金属の炭酸塩または水酸化物の50%水溶液の所定量を20～30℃で1時間にわたって加え、さらに室温下で1時間反応させた。反応終了後、有機層を分離し、生成物を内部標準法 $^{19}\text{F}$ -NMR分析法により定量した。得られた結果は、次の表1に示される。

表 1

実施例	溶 媒	触媒、g	収量(g)	収率(%)
1	アセトン	KOH 15.5	10.49	49.2
2	"	$\text{K}_2\text{CO}_3$ 17.0	9.36	43.9
3	メタノール	KOH 15.0	3.67	17.2
4	ジオキサン	" "	8.29	38.9

実施例 5～8

実施例 1～4において、ヘプタフルオロイソブチルメチルエーテルの代りに、オクタフルオロイソブチルメチルエーテルの同量が用いられ、脱フッ化水素化反応および酸化反応が同時に行われた。得られた結果は、次の表2に示される。

表 2

実施例	溶 媒	触媒、g	収量(g)	収率(%)
5	アセトン	KOH 23.0	9.82	50.4
6	"	NaOH 15.0	5.94	30.5
7	"	$\text{K}_2\text{CO}_3$ 24.0	7.56	38.8
8	アセトニトリル	KOH 23.0	9.45	48.5